

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-121014

(43)Date of publication of application : 23.04.2002

(51)Int.Cl.

C01B 31/02

B01J 20/20

B82B 3/00

// C01B 3/00

(21)Application number : 2000-310870

(71)Applicant: DENSO CORP

(22)Date of filing : 11.10.2000

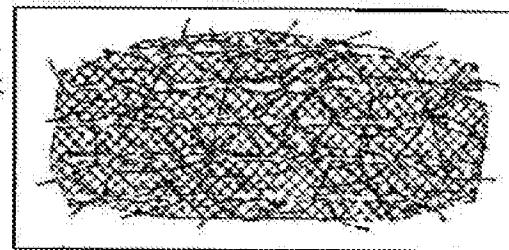
(72)Inventor: YAMAGUCHI ITSUKAZU  
OSHIMA HISAZUMI

## (54) METHOD FOR PURIFYING CARBON NANOTUBE

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve purification efficiency in the method for purifying carbon nanotubes.

SOLUTION: The carbon nanotube sample is subjected to a pore making process to make many pores. By performing the pore making process for the carbon nanotube sample after an acid treatment process, voids are formed in the aggregated carbon nanotube sample to improve the purification efficiency of oxidation treatment or the like to be performed afterward. The pore making process is performed by mixing a subliming substance and the carbon nanotube sample and then heating the mixture to remove the subliming material from the sample. Or, a volatile substance or pyrolyzable substance can be used instead of the subliming substance.



### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特願2002-121014

(P2002-121014A)

(43) 公開日 平成14年4月23日 (2002.4.23)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>  
C 01 B 31/02  
B 01 J 20/20  
B 82 B 3/00  
// C 01 B 3/00

識別記号  
101

F I  
C 01 B 31/02  
B 01 J 20/20  
B 82 B 3/00  
C 01 B 3/00

テマコト<sup>8</sup> (参考)  
101 F 4 G 0 4 0  
A 4 G 0 4 6  
4 G 0 6 6  
B 4 G 1 4 0

審査請求 未請求 請求項の数 8 O.L. (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2000-310870 (P2000-310870)

(22) 出願日 平成12年10月11日 (2000.10.11)

(71) 出願人 000004260  
株式会社デンソー  
愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地  
(72) 発明者 山口 五和  
愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会  
社デンソー内  
(72) 発明者 大島 久純  
愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会  
社デンソー内  
(74) 代理人 100100022  
弁理士 伊藤 洋二 (外2名)

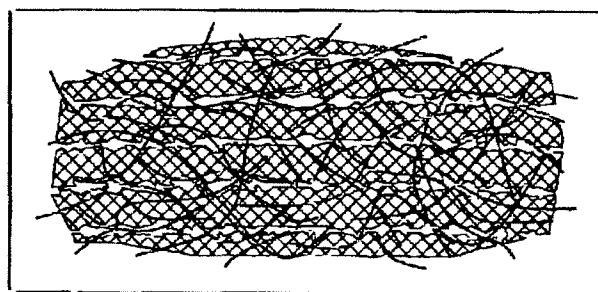
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カーボンナノチューブの精製方法

(57) 【要約】

【課題】 カーボンナノチューブの精製方法において精製効率を向上させる。

【解決手段】 カーボンナノチューブ試料に多数の孔を形成する多孔化処理工程を行う。多孔化処理工程は、酸処理工程後のカーボンナノチューブ試料に多孔化処理工程を行うことで、凝集したカーボンナノチューブ試料中に隙間を形成し、後に行う酸化処理等の精製効率を向上させる。多孔化処理工程は、昇華性物質とカーボンナノチューブ試料とを混合した後、加熱によって昇華性物質を試料中から除去することにより行う。さらに、昇華性物質に代えて、揮発性物質や熱分解性物質を用いることができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 不純物を含んだカーボンナノチューブ試料から前記不純物を除去するカーボンナノチューブの精製方法であって、前記カーボンナノチューブ試料に多数の孔を形成する多孔化処理工程を備えることを特徴とするカーボンナノチューブの精製方法。

【請求項2】 前記多孔化処理工程は、酸を用いて前記不純物を除去する酸処理工程の後に行われることを特徴とする請求項1に記載のカーボンナノチューブの精製方法。

【請求項3】 前記多孔化処理工程は、酸素を含む酸化性ガスにより不純物を除去する酸化処理工程の前に行われることを特徴とする請求項1または請求項2に記載のカーボンナノチューブの精製方法。

【請求項4】 前記多孔化処理工程は、少なくとも昇華性物質を用いて行うことを特徴とする請求項1ないし3のいずれか1つに記載のカーボンナノチューブの精製方法。

【請求項5】 前記多孔化処理工程は、少なくとも揮発性物質を用いて行うことを特徴とする請求項1ないし4のいずれか1つに記載のカーボンナノチューブの精製方法。

【請求項6】 前記多孔化処理工程は、少なくとも加熱により熱分解して気体となる熱分解性物質を用いて行うことを特徴とする請求項1ないし5のいずれか1つに記載のカーボンナノチューブの精製方法。

【請求項7】 請求項1ないし6のいずれか1つに記載のカーボンナノチューブの精製方法により精製されたカーボンナノチューブを用いることを特徴とするガス貯蔵材料。

【請求項8】 水素ガスを貯蔵することを特徴とする請求項7に記載のガス貯蔵材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、カーボンナノチューブの精製方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】カーボンナノチューブの発見以降、カーボンナノチューブの作製方法およびその応用に関して様々な報告がなされている。カーボンナノチューブの用途としては、フィールドエミッショニスプレイの電子の電界放射源や、原子間力顕微鏡（AFM）の探針等が提案されており、ガス貯蔵材料としての用途も提案されている。貯蔵するガスとしては水素が有望視されている。

【0003】カーボンナノチューブは生成過程において、非晶質カーボンやグラファイトナノチューブ粒子等の炭素質不純物、あるいは触媒を使用した場合にはその触媒微細粒子といった不純物を同時に生成する。このため、カーボンナノチューブの物性測定や応用に関して

は、これらの不純物を除去する精製工程が必要となる。

【0004】このカーボンナノチューブの精製方法は、要求される精製カーボンナノチューブ試料の純度や含有不純物の種類により異なる。代表的な精製方法としては、カーボンナノチューブと不純物との液中での沈降速度の差を利用した遠心分離法、カーボンナノチューブと不純物との耐酸化性の差を利用した酸化法、カーボンナノチューブと不純物との酸に対する溶解性の差を利用した酸処理法等が報告されている。また、これらの方法を単独あるいは複数の方法を組み合わせた精製法も報告されている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上記したカーボンナノチューブの精製方法では種々の問題が生じる。例えば酸化処理による精製方法の場合には、精製直後の試料は非晶質カーボン等の不純物とカーボンナノチューブが凝集固着した塊状となっており、そのまま酸化処理を行うと凝集固着塊の表面から酸化が進行するため精製に時間がかかるてしまう。また、塊を微粒化して酸化しやすくするにしても、粉碎により微細化できる粒子径は数ミクロンからサブミクロン程度である。このサイズは、単層ナノチューブのバンドル（束）の直径の数十nmに比較してもまだ大きいサイズである。また、カーボンナノチューブと非晶質カーボン等の炭素不純物の酸化性の差異は大きいため、長時間の酸化によりカーボンナノチューブ自体も両端から酸化して短くなるため、時間の経過とともに含有されているカーボンナノチューブの含有量が減少してしまう。

【0006】また、硝酸等の酸により酸処理をした後に、酸化処理を行うという方法も提案されているが、硝酸処理により凝集固着した試料の酸化において上記の問題が生じてしまう。

【0007】また、遠心分離法による精製方法にしても、試料が凝集固着していた場合にはカーボンナノチューブと不純物の分離性が悪く、遠心分離の効果が不十分となってしまう。この場合には、分離性をよくする前処理が必要となるが、硝酸処理を行った場合と同様に凝集固着の問題が生じてしまう。

【0008】以上のように、従来のカーボンナノチューブの精製方法では、微量、微粒子の試料に対しては有効であるが、比較的多い数百ミリグラム以上の試料の場合や、数ミクロン以上の凝集粒子の場合には、試料の凝集固着により精製が不十分となったり、精製に伴うカーボンナノチューブ損失の点で問題があった。

【0009】本発明は、上記問題点に鑑み、カーボンナノチューブの精製方法において精製効率を向上させることを目的とする。

## 【0010】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、請求項1に記載の発明では、不純物を含んだカーボ

ンナノチューブ試料から前記不純物を除去するカーボンナノチューブの精製方法であって、カーボンナノチューブ試料に多数の孔を形成する多孔化処理工程を備えることを特徴としている。

【0011】このように多孔化処理を行うことによって、その後に行う精製工程の精製効率を向上させることができる。具体的には、多孔化処理を行うことによりカーボンナノチューブ試料の粒子内部に酸素が拡散しやすい状態になり、請求項3に記載の発明のように酸化処理による精製の際の精製効率を高めることができる。この結果、精製時間の短縮や精製効果の向上をもたらすことができる。

【0012】さらに、多孔化処理を行うことで、カーボンナノチューブ試料は機械的にも解碎しやすく微粒化しやすい状態になるので、遠心分離法による精製を行う場合にも、その精製効率を高めることができる。

【0013】また、請求項2に記載の発明のように、酸を用いて不純物を除去する酸処理工程を行う場合であっても、酸処理工程後のカーボンナノチューブ試料に多孔化処理工程を行うことで、後に行う酸化処理等の精製効率を向上させることができる。

【0014】また、請求項4に記載の発明では、多孔化処理工程は、少なくとも昇華性物質を用いて行うことを特徴としている。昇華性物質はカーボンナノチューブ試料と混合した後、加熱によって容易に試料中から除去することができる。さらに、昇華性物質に代えて、請求項5に記載の発明のように、揮発性物質を用いることができ、あるいは請求項6に記載の発明の発明のように、加熱により熱分解して気体となる熱分解性物質を用いることができる。なお、これらの昇華性物質、揮発性物質、熱分解性物質は併用することができる。

【0015】また、請求項7に記載の発明では、請求項1ないし6のいずれか1つに記載のカーボンナノチューブの精製方法により精製されたカーボンナノチューブをガス貯蔵材料として用いることができる。このガス貯蔵材料に貯蔵するガスは、請求項8に記載の発明のように水素ガスとすることができる。

【0016】なお、上記各手段の括弧内の符号は、後述する実施形態に記載の具体的手段との対応関係を示すものである。

【0017】

【発明の実施の形態】(第1実施形態)以下、本発明の第1実施形態について説明する。

【0018】まず、アーク放電法等といった周知のカーボンナノチューブ作成法により作製したカーボンナノチューブ試料を用意する。作製直後の未精製カーボンナノチューブ試料には、非晶質カーボン等の不純物が含まれている。そこで、カーボンナノチューブ試料から不純物を除去するために精製を行う。

【0019】作製直後の試料は、カーボンナノチューブ

と非晶質カーボン等の不純物が凝集固着した塊状となっている。このため試料内部へのガスの拡散性は低く、さらにカーボンが表面を被覆した状態であるため、室温での耐薬品性は高いものとなっている。

【0020】カーボンナノチューブを酸化法により精製する場合には、酸素の拡散性が問題となる。酸化は試料粒子表面から進行するため、粒子が凝集固着している場合には内部への酸素の拡散が阻害されて精製に時間がかかり、この結果、カーボンナノチューブの損失も大きくなる。

【0021】また、酸化法に先立ち硝酸等を用いた酸処理工程を行う場合にも、硝酸処理後の試料が凝集固着していると、酸化処理の際に試料内部への酸素の拡散が阻害されて精製効果が低減され、精製に長時間を要することとなる。

【0022】そこで、本実施形態のカーボンナノチューブ精製方法では、酸処理工程と酸化工程との間に多孔化処理工程を行うことで、酸化工程における精製効率の向上を図っている。多孔化処理により、カーボンナノチューブ試料の粒子内部に酸素が拡散しやすい状態になり、酸化工程の際の精製効率を高めることができる。さらに、多孔化処理を行うことで、カーボンナノチューブ試料は機械的にも解碎しやすく微粒化しやすい状態になるので、遠心分離法による精製を行う場合にも、その精製効率を高めることができる。この結果、精製時間の短縮や精製効果の向上をもたらすことができる。

【0023】以下、本実施形態のカーボンナノチューブ精製方法について説明する。

【0024】まず、カーボンナノチューブ試料を加熱した硝酸溶液中で酸処理する酸処理工程を行う。この酸処理により、カーボンナノチューブ試料中の非晶質カーボンの一部は酸化されて減少する。また触媒を使用した生成法により作製したカーボンナノチューブ試料を用いる場合には、触媒金属の一部が硝酸溶液に溶解する。硝酸処理後の試料はフィルタにより沪過・水洗して回収される。

【0025】酸処理工程後にそのまま試料を乾燥させると乾燥中に試料が固くかたまってしまう、化学反応性が低く、微粒化しにくい板状になってしまう。また、スプレードライヤを用いて微粒化しようとしても、乾燥中に凝集固着してしまう。この結果、酸処理工程の後に行う酸化処理工程といった処理工程の精製効率が低いものとなる。

【0026】そこで、次にカーボンナノチューブ試料の多孔化処理を行う。多孔化処理工程では、加熱等により除去可能な多孔化用物質をカーボンナノチューブ試料とを混合した後、混合試料を多孔化用物質を加熱あるいは減圧によりカーボンナノチューブ試料から除去することで、カーボンナノチューブ試料に多数の孔を形成する。

【0027】本第1実施形態では、多孔化用物質として

昇華性物質を用い、昇華性物質をカーボンナノチューブ試料と混合した後、加熱して昇華性物質を除去する。この多孔化工程では、昇華性物質がガス化して試料から脱離するため、処理条件を適当に選択すれば昇華性物質の残留がほとんどないという利点がある。また、室温から昇華する物質を使用すれば、80～200℃といった低めの温度で試料から除去できるという利点もある。

【0028】昇華性物質としては、樟脑、ナフタリン、パラジクロルベンゼン等の室温から昇華する物質を選定することが望ましい。さらにこれらの昇華性物質中で引火性や毒性の点から天然樟脑を用いることがより望ましい。

【0029】試料と昇華性物質の混合方法としては、機械的に粉体同士を強力に混合するような混合機を使用することができる。あるいは、昇華性物質を溶解する溶媒を少量添加して昇華性物質を溶解させ、試料とペースト状にして混合し、その後乾燥させることも可能である。

【0030】試料と昇華性物質の混合後は、混合試料を昇華性物質の沸点以上の温度におくことで昇華性物質の昇華を促進させることができる。また、さらに時間はかかるが、沸点以下の温度においても昇華させることも可能である。また、昇華除去時に空気や窒素ガス等を流すことにより昇華を促進させ、昇華した物質を速やかに外部に放出除去することが望ましい。

【0031】以上の多孔化処理工程の後に、酸素を含む酸化性のガスを用いて酸化処理工程を行う。この酸化処理の際、上記多孔化処理工程にてカーボンナノチューブ試料には多数の孔が形成され、全体に隙間が多い構造となっている。このため、試料内部へのガス透過性が高くなっている。このため、試料内部に速やかに拡散することができるため、精製時間を短縮でき、精製効率を向上させることができる。

【0032】上記精製方法にて精製したカーボンナノチューブは、水素あるいは天然ガス等を貯蔵するガス貯蔵材料として好適に用いることができる。

【0033】(第2実施形態) 次に、本発明の第2実施形態について説明する。本第2実施形態は、上記第1実施形態に比較して多孔化処理工程が異なるものである。上記第1実施形態と同様の部分は説明を省略する。

【0034】本第2実施形態では、多孔化用物質として揮発性物質を用い、揮発性物質をカーボンナノチューブ試料と混合した後、加熱することにより揮発性物質を除去する。この場合には、揮発性物質がガス化して試料から脱離するため、処理条件を適当に選択すれば揮発性物質の残留がほとんどないという利点がある。揮発性物質としては、リン酸エステル類やフタル酸エステル類を用いることができる。

【0035】試料と揮発性物質の混合方法としては、第1実施形態と同様の混合方法を用いることができる。混合後には、混合試料を揮発性物質の沸点以上の温度にお

くことにより揮発性物質を揮発させることができる。また、第1実施形態と同様、揮発性物質の揮発除去時に、空気や窒素ガス等を流すことにより揮発を促進させ、揮発した物質を外部に放出除去することが望ましい。

【0036】本第2実施形態においても、上記第1実施形態と同様の効果を得ることができる。なお、揮発性物質は、上記第1実施形態の昇華性物質と併用することもできる。

【0037】(第3実施形態) 次に、本発明の第3実施形態について説明する。本第3実施形態は、上記第1実施形態に比較して多孔化処理工程が異なるものである。上記第1実施形態と同様の部分は説明を省略する。

【0038】本第3実施形態では、多孔化用物質として熱分解性物質を用い、熱分解性物質をカーボンナノチューブ試料と混合した後、加熱することにより熱分解性物質を除去する。この場合には、熱分解性物質がガス化して試料から脱離するため、処理条件を適当に選択すれば揮発性物質の残留がほとんどないという利点がある。熱分解性物質としては、ポリビニルアルコールやポリエリレングリコール(ポリエチレンオキサイド)、酢酸ビニル樹脂等を用いることができる。

【0039】試料と揮発性物質の混合方法としては、第1実施形態と同様の混合方法を用いることができる。混合後には、混合試料を熱分解性物質の熱分解温度以上の温度におくことにより熱分解性物質を熱分解させて熱分解性物質を分解除去することができる。また、第1実施形態と同様、熱分解性物質の分解除去時に、空気や窒素ガス等を流すことにより熱分解を促進させ、熱分解ガスを外部に放出除去することが望ましい。

【0040】本第3実施形態においても、上記第1実施形態と同様の効果を得ることができる。なお、熱分解性物質は、上記第1実施形態の昇華性物質、上記第2実施形態の揮発性物質と併用することもできる。

【0041】

【実施例】(実験例) アーク放電法により作製されたカーボンナノチューブ含有試料200ミリグラムに、酸処理工程として6モル/リットルの濃度の硝酸溶液400ミリリットルを加えて12時間加熱・煮沸を行った。気化した蒸気は冷却塔で液化して還流させる構成としている。

【0042】硝酸の濃度は、1～12モル/リットルの範囲から適宜選定することができる。作製されたカーボンナノチューブ試料中の不純物の量が多ければ硝酸濃度を高くし、不純物が少なければ硝酸濃度を低くすることが望ましい。また、試料に対する溶液体積に関しても、不純物量が多い場合は増加し、少ない場合は減少させることができ望ましい。煮沸時間に関しても、不純物量が多い場合には長くし、不純物量が少ない場合には短くする。これらの条件は、処理を行った試料のSEM・TEM観察、組成分析に基づいて最適化することが望ましい。

【0043】煮沸後の試料は0.2ミクロン孔径のポリテトラフルオロエチレン製フィルタで沪過し、水洗して回収した。回収した試料は120℃で12時間以上乾燥した。この場合、沪過はアスピレーター等による吸引沪過が望ましい。水洗は付着している硝酸溶液を除去することが目的である。

【0044】以上の酸処理を複数回行い、合計2グラム程度の硝酸処理試料を作製した。図1は硝酸処理試料の拡大模式図である。図1中の線状部分がカーボンナノチューブを示し、斜線部分が非晶質カーボンや触媒金属を示している。図1に示すように、硝酸処理後の試料は、カーボンナノチューブや非晶質カーボン、触媒金属（または酸化された触媒金属）が固く凝集した状態となっている。

【0045】次に、多孔化処理工程を行った。まず、硝酸処理試料に樟脳を混合した。作製した硝酸処理試料1グラムをアルミナ乳鉢に入れ、天然樟脳10グラムを加え、さらにエタノール5ミリリットルを加えて混合した。混合中にエタノールが蒸発するため、最初ペースト状であったものが乾燥・固化し凝集体となる。

【0046】加える天然樟脳の比率は適宜選定すればよく、試料1重量部に対して1～100重量部の範囲から選定することが望ましい。また、カーボンナノチューブ試料と樟脳との混合に際して、強力に固体同士を粉碎混合できる装置を用いれば、エタノールは必ずしも加える必要がない。

【0047】次に、混合試料中から樟脳の除去を行った。混合乾燥後の試料5グラムをアルミナ製試料容器に入れて電気炉中にセットし、150℃で2時間、空気1リットル/分を流して樟脳を加熱昇華させて除去し多孔体を作製した。なお、この樟脳の除去は単独で行うのではなく、後の酸化処理工程に含めて行うことも可能である。これは、酸化処理の際に室温から徐々に昇降してていき、カーボン分が酸化し始める温度未満で樟脳が昇華除去されるためである。

【0048】この昇華除去を数回行い、多孔化処理試料を合計2グラム作製した。図2は多孔化処理試料の拡大模式図である。図1に示すように、多孔化処理後の試料は樟脳除去後の空洞が連続気孔となっており、粒子内部までガスの拡散が容易となっている。また、カーボンナノチューブの束が露出する比率が高くなっている。

【0049】次に、多孔体試料の酸化処理工程を行った。作製した多孔体試料1グラムをアルミナ製試料容器に入れて電気炉中にセットし、昇温速度10℃/分で380℃まで昇温して12時間保持した。加熱中は空気500ミリリットル/分を流した。12時間保持後の試料

は電気炉から取り出して急冷して酸化反応を停止し、室温まで冷却して酸化処理試料を作製した。

【0050】図3に酸化処理試料の拡大模式図を示す。図3に示すように、酸化処理後の試料では、非晶質カーボンが部分的に残存しているものの、酸化処理により非晶質カーボンが大きく減少した。また、金属触媒も酸化されて残存している。酸化した金属触媒は、酸に溶解させて除去することができる。

【0051】上記酸化処理工程において、上述したように、樟脳を除去していない試料を直接酸化して、酸化処理の際に樟脳を昇華させることも可能である。また、昇温速度は10℃/分に限らず、さらに遅い昇温速度でも速い昇温速度の昇温でも酸化処理を行うことが可能である。場合によっては、直接酸化温度に保持しておいた炉中に投入することも可能である。

【0052】また、試料容器を使用せず、気流中に浮遊させた状態で酸化させることも可能である。保持温度、保持時間に関しては、試料の不純物含有量により変化させることが望ましい。雰囲気も酸素濃度を変化させて酸化状態を調節することが可能である。これらの酸化条件に関しては、事前に熱重量分析や予備実験を行い、SEM分析等と比較参照して最適な条件を選定することが望ましい。

【0053】また、酸化処理後の冷却に関しても、急冷ではなく徐々に温度を下げていくことも可能である。また、酸化処理中に炉内の雰囲気を不活性雰囲気に変えて酸化を停止させたり、酸素濃度を変化させて酸化速度を調節することも可能である。

【0054】(比較例) 次に、上記実験例に対する比較例として、上記実験例と同様の酸処理工程を行った後、多孔化処理工程を行わずに酸化工程を行った。

【0055】上記図1で示した硝酸処理後のカーボンナノチューブ試料に対して、上記実験例と同様の手順で酸化処理を行った。この結果、上記実験例に比較して、試料内部へのガスの拡散が十分に行われず、酸化の進行が遅くなった。酸化処理後のカーボンナノチューブ試料は、上記実験例に比較して非晶質カーボン等の不純物の除去が十分されていなかった。

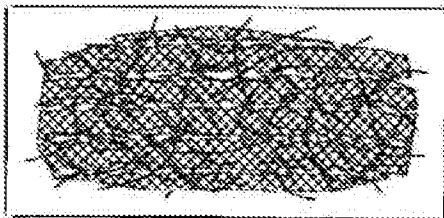
#### 【図面の簡単な説明】

【図1】上記実験例および比較例の硝酸処理処理後のカーボンナノチューブ試料の拡大模式図である。

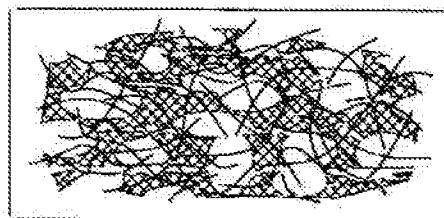
【図2】上記実験例の多孔化処理後のカーボンナノチューブ試料の拡大模式図である。

【図3】上記実験例の酸化処理後のカーボンナノチューブ試料の拡大模式図である。

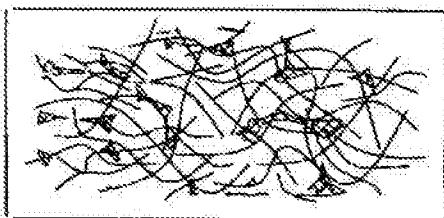
【図1】



【図2】



【図3】



---

フロントページの続き

Fターム(参考) 40040 AA32 AA42  
40046 CB01 CB05 CB08 CC10  
40066 AA04A AA04B AA520 AB050  
C398 FA21  
4G140 AA32 AA42 AA48